

Кочин Василий Анатольевич

**АВТОКЛАВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОЛЛЕКТИВНОГО
МЕДНО-СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Исследовательском центре ОАО “Уралэлектромедь” в составе ООО “УГМК–Холдинг»” и на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”

Научный руководитель: Набойченко Станислав Степанович,
член–корреспондент РАН,
заслуженный деятель науки и техники РФ,
профессор, доктор технических наук.

Официальные оппоненты: Селиванов Евгений Николаевич,
доктор технических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения РАН,
директор

Смирнов Борис Николаевич,
кандидат технических наук,
ОАО «Уралгипромез»,
главный инженер

Ведущая организация: ЗАО «Русская медная компания»
г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится 25 октября 2013 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина” по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО “УрФУ”, зал Ученого Совета (ауд.І).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”

Автореферат диссертации разослан 25 сентября 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

С.В. Карелов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. При производстве цветных металлов всё больше возрастает внимание к переработке полиметаллических руд.

При флотационной обработке труднообогатимых полиметаллических руд не достигается полноты разделения меди, свинца, цинка в одноименные концентраты; велики потери цинка, свинца и меди с хвостами обогащения, и значителен переход цинка и свинца в медные концентраты. Наряду с монометаллическими концентратами возрастает выход промежуточных коллективных продуктов обогащения. При переработке коллективных концентратов по стандартным технологиям неизбежны значительные потери цветных металлов.

Комплексная переработка труднообогатимых полиметаллических руд может быть достигнуто при рациональном сочетании возможностей обогатительного и металлургического переделов – по комбинированным технологиям.

При пирометаллургической переработке Cu–Pb–Zn концентрата (ОАО “ММСК”) извлекают 62,3% Pb; 13,4% Zn в форме коллективных пылей, требующих дополнительной переработки. Поэтому разработка технологии, обеспечивающей повышенное извлечение ценных компонентов, представляется актуальной.

Цель работы. Исследование и разработка автоклавной технологии переработки коллективных Cu–Pb–Zn концентратов с переводом ценных компонентов в одноименные продукты, пригодные для дальнейшей переработки на профильных предприятиях.

Задачи исследований.

1. Исследовать свойства коллективных Cu–Pb–Zn концентратов и их поведение в процессе выщелачивания с последующим флотационным разделением кека.

2. Установить зависимости показателей процессов солевого и серно-кислотного автоклавного выщелачивания меди и цинка из Cu–Pb–Zn концентратов, а также режимы и показатели флотационного разделения полученных кеков.

3. Установить математические зависимости показателей (Y_i) автоклавного выщелачивания коллективных концентратов от величины основных технологических параметров (X_j) для последующего их использования в системах управления разработанной технологии извлечения меди, цинка и свинца.

4. Подобрать оптимальные режимы автоклавной переработки полиметаллических концентратов для увеличения извлечения ценных компонентов из них.

Методы исследований. Использованы стандартные компьютерные программные пакеты; математическая статистика; физико–химические методы исследований и анализа сырья, промежуточных и товарных продуктов, вторичных отходов производства:

- атомно–абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией (FAAS) (Cu, Zn, Fe, Pb);
- титриметрия (Cu, Fe, H₂SO₄);
- рентгенофазовый анализ (дифрактометр “Bruker D 8 ADVANCE”);
- микрорентгеноспектральный анализ (“Jeol JSM 6490 LV”, приставка к микроскопу “Oxford Inca DryCool”) (O, Cu, Zn, Fe, Pb, S).

Достоверность полученных результатов базируется на использовании сертифицированных физико-химических методик исследования и аналитики, воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений (не менее 90–95%).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Технология комплексной переработки коллективного концентрата с получением одноименных продуктов.

2. Условия образования антлерита при гидротермальном осаждении меди.
3. Механизм протекания гидротермального осаждения меди на галените.
4. Механизм образования сульфата свинца на поверхности галенита во время гидротермального осаждения меди.
5. Математическое описание извлечения меди из раствора при гидротермальном осаждении на галените от концентрации серной кислоты в растворе, температуры, крупности галенита и соотношения галенита к меди.
6. Оптимальные параметры основных операций солевого и автоклавного выщелачивания коллективного Cu-Pb-Zn концентрата Рубцовской ОФ.
7. Контур технической схемы с использованием автоклавного выщелачивания и её технико-экономическая оценка.

Научная новизна.

Кинетика и механизм гидротермального осаждения меди на галените. Нами впервые установлено, что первичным актом взаимодействия галенита с сульфатом меди является образование сульфидом меди с последующим образованием на его поверхности сульфата свинца.

Изучено взаимодействие галенита с сульфатными растворами меди в условиях повышенных температур:

- галенит осаждает медь из раствора по мере увеличения дисперсности минерала при температуре выше 433 К;
- кинетика процесса осложнена образующимися пленками сульфата свинца, сульфида меди (II);
- впервые установлено, что при температурах 453–463 К из водной фазы ($\text{pH} > 3$) медь осаждается в форме аналогичной минералу антлерит.

Выявлен факт экранирования халькопирита сульфатом свинца, что ухудшает его флотуемость и приводит к попаданию соединений меди в камерный продукт.

Практическая значимость.

1. Разработана технологическая схема комплексной переработки коллективных концентратов позволяющая:

- выделять ценные металлы в отдельные продукты из состава первичного коллективного концентрата;
- повысить степень сквозного извлечения свинца и цинка по сравнению с существующей технологией.

2. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) операции гидротермального осаждения меди на галените из растворов, получаемых при автоклавном выщелачивании; с помощью которых можно подобрать оптимальные параметры проведения гидротермального осаждения меди после стадии автоклавного выщелачивания.

3. Рассчитан дополнительный экономический эффект, в сравнении с пирометаллургической технологической схемой (в расчете на 50 тыс. тонн концентрата в год), составивший 72,48 млн. руб., полученный за счет увеличения извлечения ценных компонентов в готовую продукцию и снижения затрат на перевозку бедных коллективных концентратов.

Реализация результатов работы.

Предложенная технологическая схема может быть реализована на металлургических предприятиях ООО “УГМК–Холдинг” как более экономически выгодная и обеспечивающая более полное извлечение ценных компонентов из коллективных концентратов.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены на 5 всероссийских и международных научно-технических конференциях.

Личный вклад автора.

Научно–теоретическое обоснование, постановка и непосредственное участие в проведении исследований, анализе и обобщении полученных результатов, при написании обзора и научных публикаций.

Публикации.

Материалы диссертации использованы при написании обзора изданного в 2012г. По теме диссертации опубликованы 2 научные работы в журналах Перечня ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (первая глава) и пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 107 наименований отечественных и зарубежных источников. Материалы диссертации изложены на 131 страницах машинописного текста, в том числе рисунков – 40, таблиц – 27.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой темы, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе (литературный обзор) приведена характеристика Cu–Pb–Zn руд Рубцовского месторождения, рассмотрены известные схемы применяемые для извлечения цветных металлов из коллективных концентратов (пиromеталлургические, комбинированные и гидрометаллургические способы переработки). Изложены современные представления о механизме окисления сульфидных минералов цинка, меди, свинца, железа в сернокислых средах. Показано, что наиболее перспективным способом переработки коллективного концентрата является автоклавная технология, достоинствами которой являются:

- более полное извлечение ценных компонентов в одноимённые продукты;
- значительная интенсивность процессов, что повышает производительность процесса;
- технологические процессы могут быть проще механизированы и автоматизированы;
- экологичность автоклавной технологии.

Во второй главе обобщены результаты исследований по солевому выщелачиванию коллективных концентратов с использованием сернокислых растворов Fe(III) – как более простой технологии в аппаратном оформлении. Предложенная схема (рис. 1) включала следующие основные стадии:

- выщелачивание концентрата в сернокислотном растворе Fe(III);
- доизмельчение кека после выщелачивания и его флотация;
- извлечение цветных металлов в одноименные продукты.

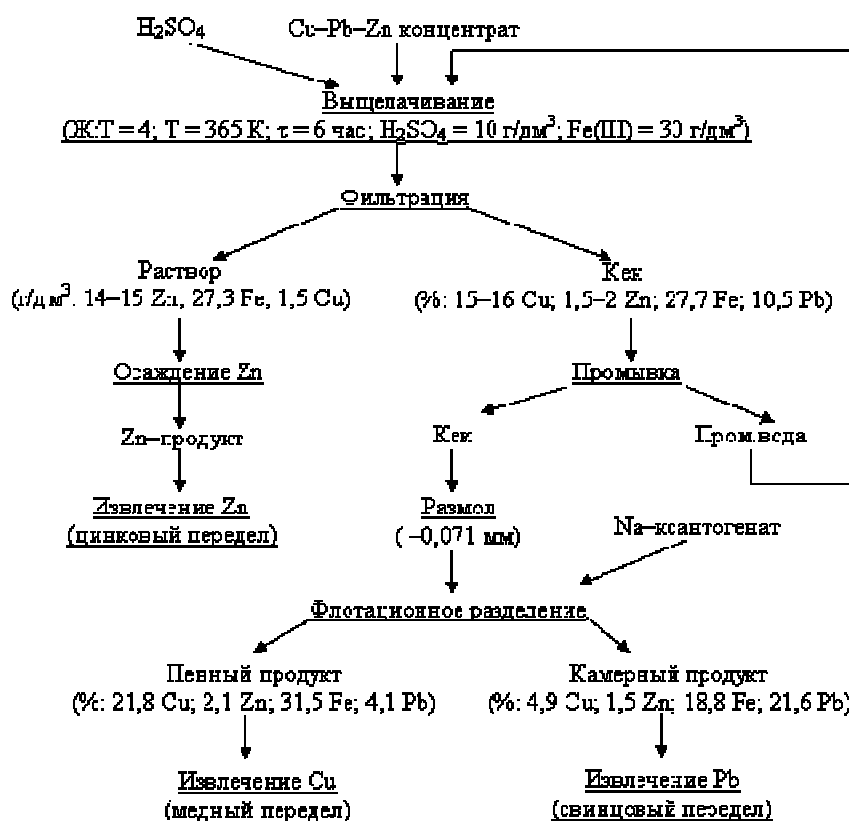


Рис.1. Технологическая схема переработки коллективного концентрата с использованием раствора Fe(III)

Опыты показали, что извлечение цинка в раствор в большей степени зависит от концентрации окислителя – железа (III), чем от концентрации кислоты в растворе.

Максимальное извлечение 65,3% цинка было достигнуто при концентрации компонентов раствора, г/дм³: 50 Fe(III); 10 H_2SO_4 , через три часа выщелачивания.

Наибольшая степень сульфатизации 89,7% свинца выявлена при концентрациях, г/дм³: 30 Fe(III); 30 H_2SO_4 ; при этом извлечение меди в раствор

достигло 9,3%. При концентрации железа (III) свыше 30 г/дм³, в кеках рентгенофазовым анализом (РФА) обнаружено присутствие плюмбоярозита $\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и плюмбоферрита PbFeO_4 , которые снижали показатели по окислению галенита.

Для солевого выщелачивания коллективного концентрата рекомендованы следующие параметры процесса: исходная концентрация компонентов, г/дм³: 30 Fe(III); 10 H₂SO₄, Ж:Т = 4, температура 363–368 К, продолжительность 6 час.

Проведены укрупнено–лабораторные испытания (навески по 1000 г концентрата) для выявления кинетических закономерностей выщелачивания цинка и меди (рис.2).

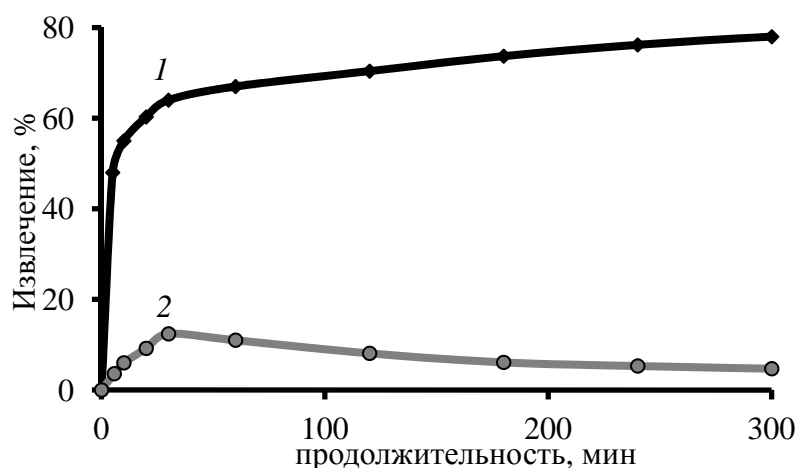
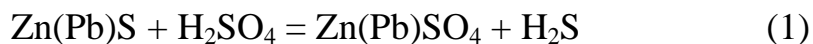


Рис.2. Зависимость извлечения цинка (1) и меди (2) от продолжительности выщелачивания в растворе, г/дм³: 30 Fe(III); 10 H₂SO₄.

В раствор состава, г/дм³: 1,5 Cu; 14,8 Zn; 27,3 Fe, извлечено 78,8% цинка. Сульфатизация свинца проходила количественно, переход меди в раствор достигал 5%, что ухудшало селективность разделения меди и цинка и требовалась специальная операция для осаждения меди в частности, обратное осаждение меди при дефиците окислителя, согласно реакциям:



Скорость извлечения цинка и количество меди в растворе уменьшилась через 30 мин после начала процесса выщелачивания.

При выщелачивании Cu–Pb–Zn концентрата в подкисленном растворе сульфата Fe(III) выход кека составлял 89,7% от исходной массы концентрата. Неполное извлечение цинка в раствор (78,8%) связано с тем, что цинк ассоциирован с FeS₂, который не вскрывается при выщелачивании. Раствор после обезмеживания направляется на осаждение цинка содой.

При загрузке концентрата в раствор при заданной температуре, наблюдали обильное пенообразование вследствие выделения сероводорода, что оказалось одним из основных недостатков процесса солевого выщелачивания. При введении солей меди (CuSO₄·5H₂O) выделение сероводорода ослабевало. Необходимо использовать герметичные реакторы с интенсивным перемешиванием, в сочетании с повышенным расходом окислителя.

Предложены следующие технологические параметры проведения основных операций:

выщелачивание исходного сырья:

– состав раствора, г/дм³: 30 Fe(III); 10 H₂SO₄; Ж:Т = 4, температура 363–368 К, продолжительность 6 час; извлечение в раствор, % : ~79 Zn, ≤ 5 Cu, ~ 35 Fe; сульфатизация свинца ~ 90%, выход кека (%: 16,1 Cu, 10,5 Pb, 1,9 Zn, 27,7 Fe) составил ~90% от массы исходного концентрата;

– осаждение карбоната цинка из раствора (г/дм³: 14–15 Zn; 27–28 Fe; 1,5–2,0 Cu); с расходом соды – 2,7 кг на 1 кг цинка в растворе; с последующей переработкой осадка по существующим технологиям цинкового производства;

флотационное обогащение в кислой среде:

– параметры: H₂SO₄ – 15 г/дм³; расход активатора –бутилового ксантогената натрия – 1 кг/т; температура ~ 293 К; продолжительность флотации ~ 10 – 15 мин.

– сульфидный продукт: выход ~ 65%; состав, %: 21,8 Cu; 4,6 Pb; 2,6 Zn; 28,1 Fe – соответствует марке медного концентрата “KM5”;

– оксидная фаза (выход ~ 35%; состав, %: 4,9 Cu; 21,6 Pb; 1,5 Zn; 18,8 Fe – рекомендуется для подшихтовки к свинцовым концентратам.

К недостатками солевого выщелачивания следует отнести:

- выделение газообразного сероводорода при сернокислотном выщелачивании полиметаллического концентрата;
- значительная продолжительность (громоздкость) операции выщелачивания;
- недостаточная селективность выделения цинка, свинца и меди в индивидуальные продукты.

Поэтому работы в этом направлении были прекращены.

В третьей главе изложены результаты исследований по выбору параметров автоклавной переработки коллективных концентратов. Приведена сравнительная характеристика высокотемпературного (ВТВ) и низкотемпературного (НТВ) автоклавного выщелачивания концентрата. По результатам опытов были выбраны оптимальные параметры автоклавной обработки для достижения селективного разделения цинка и меди на стадии автоклавного выщелачивания. Наилучшие показатели при НТВ по селективности при извлечении в раствор ~ 73% цинка и остаточной концентрации в растворе ~ 0,06 г/дм³ меди достигнуты при следующих условиях: Ж:Т = 3; τ = 5 час; давление кислорода 0,4 МПа; температура 378 К; концентрация серной кислоты 30 г/дм³ с последующим гидротермальным осаждением меди (433 – 453К, τ = 1 час).

Окисление сульфида свинца составило ~ 100%. Наблюдали накопление серной кислоты за счет окисления сульфидной серы при автоклавном выщелачивании коллективных концентратов.

Состав получаемого кека, %: 15,6–21,8 Cu; 1,1–3,3 Zn; 9,4–11,2 Pb; 20–23,8 Fe.

Для разделения сульфидной и оксидной фаз кека был учтен опыт флотационного разделения кека солевого выщелачивания, испытывали два режима:

- расход ксантогената натрия: расход 1 кг /1 т кека;
- расход DSP–013: 0,3/1 т кека, совместно с метилизобутил- карбинолом: расход 0,1кг /1 т кека. Замена ксантогената на другие флотореагенты (DSP–013 и метилизобутилкарбинол) позволила снизить переход меди в камерный продукт до 2–3%, при этом переход свинца в камерный продукт (выход ~23 %) остался на уровне 74%.

Получены продукты флотации следующего состава:

- пенный продукт (медный концентрат), %: 22,5 Cu; 1,6 Zn; 3,5 Pb; 29,5 Fe;
- камерный продукт (свинцовый концентрат), %: 36,1 Pb; 3,5 Cu; 0,9 Zn; 11,9 Fe.

Полученный медный концентрат, согласно ГОСТ Р 52998-2008, соответствует марке МК5 и может быть использован в медном производстве.

Полученный свинцовый концентрат удовлетворяет условиям ТУ 1725-010-05758598-99 и в дальнейшем может быть подшихтован к сырью в стандартной технологии его переработки.

В результате флотационного разделения кека достигнуто соотношение медь/свинец: 6,5 в медном концентрате; 0,1 в свинцовом концентрате. В исходном концентрате это соотношение составляет величину 1,4.

ВТВ проводили при температурах 433–453 К, давление кислорода 0,2–0,4 МПа, Ж:Т = 3, продолжительности 2–4 часа, концентрация серной кислоты 20–70 г/дм³. В результате ВТВ достигали извлечение цинка в раствор до 99%, при этом на стадии гидротермального осаждения остаточная концентрация меди в растворе на уровне 0,5–01 г/дм³. Выявлено, что кеки высокотемпературного автоклавного выщелачивания не удается качественно разделить флотацией на медный и свинцовые продукты, поскольку медь в равных количествах переходила как в камерный, так и в пенный продукты. В результате, полученные продукты были не пригодны для дальнейшей переработки по существующим технологическим схемам.

Полученные результаты предопределили проведение специальных исследований. Для изучения химического и фазового составов полученных продуктов использовали растровый электронный микроскоп “Jeol JS M 6490 LV” в режиме обратнорассеянных электронов для получения композиционного (ориентационный и химический) контраста.

По данным электронно–зондового анализа исходного концентрата и продуктов флотации:

- основными минералами концентрата являются: халькопирит (CuFeS_2), пирит (FeS_2), сульфат свинца – англезит (PbSO_4), галенит (PbS), сульфид цинка – сфалерит (ZnS);

- в составе камерного продукта обнаружены частички халькопирита, а в пенном продукте – сульфат свинца;

- выявлен факт экранирования халькопирита сульфатом свинца, что ухудшает его флотируемость и приводит к попаданию соединений меди в камерный продукт;

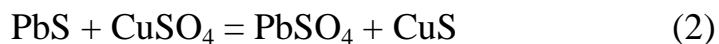
- установлен захват частичек сульфата свинца халькопиритом, что послужило причиной попадания свинца в пенный продукт.

В четвертой главе представлены результаты по установлению закономерностей поведения галенита при гидротермальном осаждении меди, исследованы кинетические характеристики процесса и состав полученных твердых фаз. Опыты проводили с галенитом (состав его, %: 86 Pb, 14 S) Березовского месторождения и с модельными растворами меди. Содержания меди и серной кислоты в рабочих растворах соответствовали реальным концентрациям, получаемым при автоклавном выщелачивании коллективного концентрата.

Параметры гидротермального осаждения меди варьировали в следующих пределах:

- исходный состав раствора, г/дм³: 3– 5 Cu, 0–40 H_2SO_4 ;
- продолжительность 10–75 мин;
- температура 373–453 К.

Постулировали, что гидротермальное осаждение меди на галените, протекает в соответствие с обменной реакцией:



Методами многомерного регрессионного анализа и компьютерного моделирования с использованием стандартных пакетов (“Excel”, “Maple”, “MathCad”) выведено регрессионное уравнение (1) зависимости основного показателя (Y_i) от величины параметров (X_j) исследованного процесса гидротермального осаждения меди на галените:

$$Y = -33,74 + 120,58X_1X_2 - 64,82X_1X_3 - 60,58X_2X_3 - 0,02X_3X_4 + 4,60X_1^2 + 0,937X_2^2 + 33,17X_3^2 + 6,55X_4^2; R_{(1,2,3,4)}^2 = 0,99 \quad (1)$$

где Y – степень осаждения меди из раствора, %; X_1 – соотношение массы меди в растворе к массе серы в галените, г/г; $X_2 \cdot 10^{-1}$ – концентрация серной кислоты в исходном растворе, г/дм³; $X_3 \cdot 10^{-2}$ – температура раствора, К; $X_4 \cdot 10^{-1}$ – площадь поверхности исходного образца, см²/г.

Энергия активации рассчитана для начального периода времени (5 мин.) и во время развития процесса для двух исходных концентраций меди 9 и 6 г/дм³. Для начального периода E_a (кДж/моль) – 29,5 и 26,4; для суммарного процесса E_a (кДж/моль) – 63,6 и 28,8, соответственно.

Результаты опытов показали, что скорость гидротермального осаждения меди на галените существенно падает после 5–8 мин ведения процесса, что связано с образованием пленки из сульфата свинца и сульфида меди на поверхности галенита. Установлено, что процесс гидротермального осаждения меди на галените во времени смещается в диффузионную область.

При проведении опытов по гидротермальному осаждению меди на галените, было обнаружено, что при концентрациях свободной серной кислоты в растворе близких к нулю образуются сине–зеленые водонерастворимые кристаллы: при температуре 453 К осаждалось 24,0% меди (рис.3).

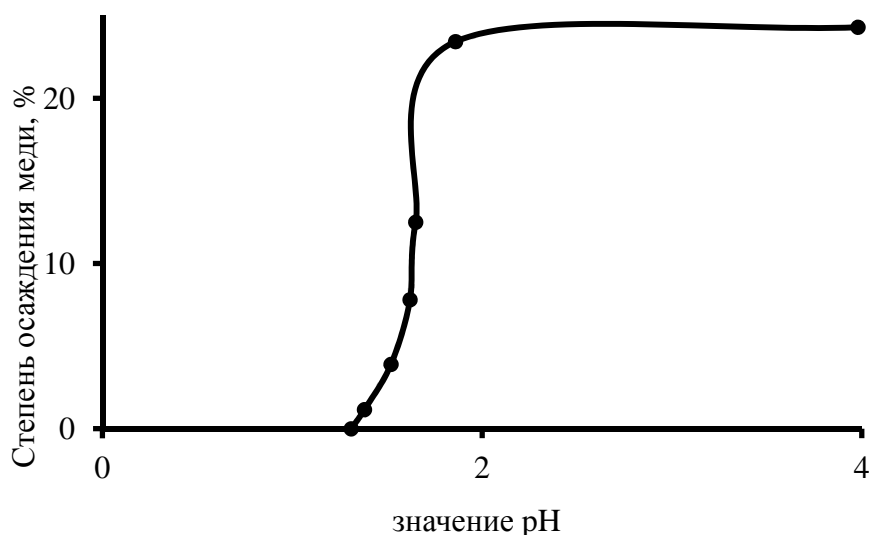


Рис.3. Зависимость степени осаждения меди от pH исходного раствора.
 $[Cu]_{исх} = 9 \text{ г/дм}^3$, $T = 453 \text{ К}$, $\tau = 1 \text{ час}$

По данным рентгеноструктурного фазового анализа (рентгеновский дифрактометр “Bruker D 8 ADVANCE”, позиционно чувствительный детектор “LynxEye”; шаг $0,025^\circ$ эквивалентное время на шаг 223 с) с использованием базы данных “ICDD PDF-2” (V.2007) было определено, что данное вещество соответствует минералу меди – антлериту $(Cu_3(SO_4) \cdot (OH)_4)$ или $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$.

Часть твердых остатков после гидротермального осаждения меди проанализировали методом электронно–зондовой микроскопии (рис. 4 и 5).

После обработки в растворе меди частица галенита покрываются мелкими кристаллами сульфида меди, а поверх них образуются более крупные частички сульфата свинца (рис.5).

Образовавшиеся частицы сульфата свинца поверх кристаллов сульфида меди, скорее всего свидетельствуют о то, что галенит первоначально растворяется а затем выпадает из раствора в виде частиц сульфата свинца.

Проведенными исследованиями установлено:

- галенит осаждает медь из раствора на 40–60% по мере увеличения дисперсности минерала при температуре выше 433 К;

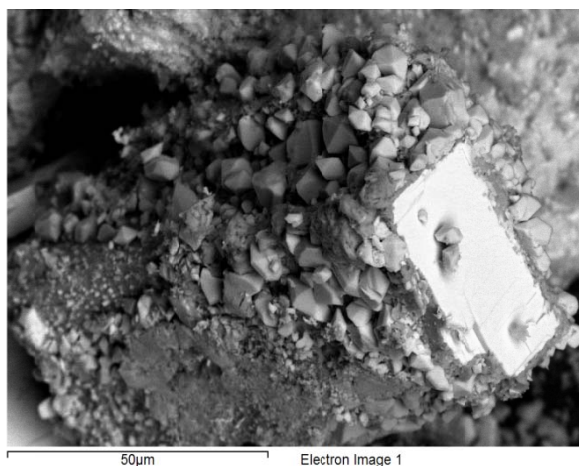
– из растворов, близких к нейтральным с $\text{pH} > 3$, осаждаются синезеленые водонерастворимые кристаллы меди, близкие по составу к минералу антлериту, вне зависимости от присутствия галенита;

– кинетика процесса осложнена образующимися пленками нерастворимых продуктов реакций (сульфата свинца, сульфида меди (II));

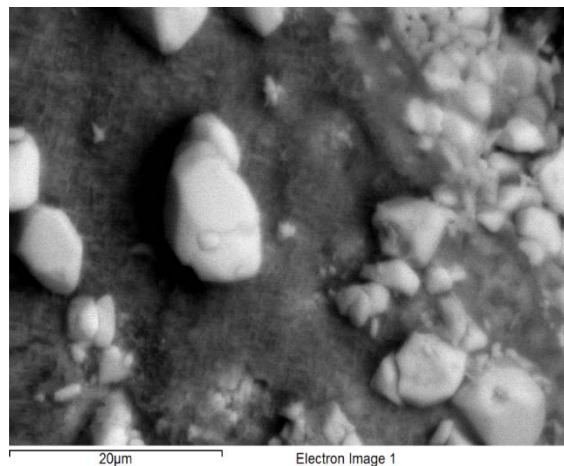
– получили объяснения аномальные явления распределения меди и свинца, наблюдаемые при автоклавной переработки галенитсодержащего сырья и при флотационном разделении сульфидной и свинецсодержащих фаз.



Рис.4. Игольчатые кристаллы антлерита



1



2

Рис.5. Частица галенита после обработки в растворе меди

В пятой главе представлены результаты укрупненных лабораторных испытаний технологии переработки коллективного концентрата и выполнена технико-экономическая оценка эффективности автоклавной переработки коллективных концентратов.

Опыты проводили на опытном участке гидрометаллургической переработки исследовательского центра (ОУГМП ИЦ) в ГМО ХМЦ ОАО “Уралэлектромедь”, который оснащен лабораторным автоклавом объемом 7,5 дм³, фирмы “Parr” США, серии 4530.

Предусмотрен оборот промывной воды, которую направляли в голову процесса на приготовления нового раствора для выщелачивания (рис.6).

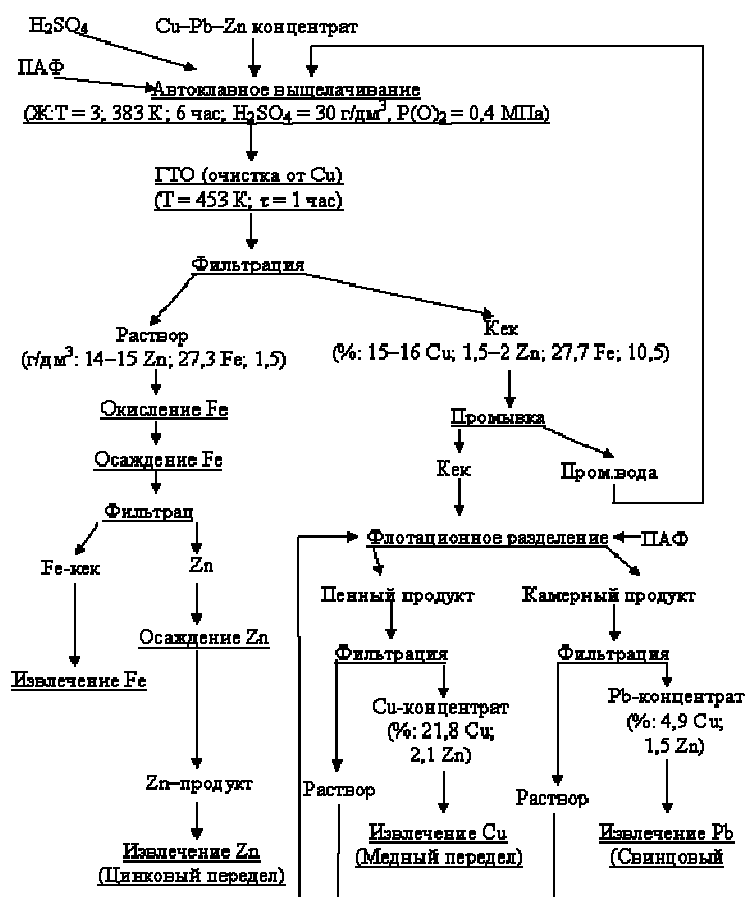


Рис.6. Технологическая схема укрупненных испытаний автоклавной переработки коллективного концентрата

В процессе укрупненных испытаний отрабатывали следующие основные операции:

- автоклавное выщелачивание концентрата в серноокислотном растворе;
- гидротермальное осаждение меди в автоклаве;

- фильтрация пульпы с получением цинкового раствора и медно–свинцового кека;
- промывка медно–свинцового кека;
- автоклавное окисление железа кислородом в цинковом растворе;
- осаждение железа (III) из цинкового раствора известковым молоком;
- фильтрация с получением железного кека и цинкового раствора.
- осаждение цинка из цинкового раствора – содой, с получением цинкового кека и раствора сульфата натрия;
- флотационное разделение медно–свинцового кека с получением медного и свинцового концентрата.

В балансовых опытах получен следующий выход продуктов (% от массы концентрата): 61,4 – медный концентрат; 17,5 – свинцовый концентрат; 12,6 – цинковый продукт.

Состав фильтрата автоклавного выщелачивания, после стадии ГТО, г/дм³: 0 Cu; 20,8 Zn; 8,8 Fe, H₂SO₄ = 15 г/дм³.

Состав кека автоклавного выщелачивания после стадии ГТО, %: 20,6 Cu; 1,4 Zn; 26,2 Fe; 12,1 Pb.

Состав железного кека после осаждения известковым молоком, %: 2,32 Zn; 14,2 Fe.

Состав цинкового продукта после осаждения содой, %: 46,1 Zn; 2,76 Fe.

Состав медного концентрата после флотационного разделения, %: 25,4 Cu; 1,5 Zn; 29,7 Fe; 3,3 Pb.

Состав свинцового концентрата, %: 3,8 Cu; 0,9 Zn; 13,9 Fe; 42,7 Pb.

Полученные результаты подтвердили данные лабораторных исследований автоклавной технологии переработки коллективного концентрата:

- на стадии автоклавного выщелачивания степень селективного (относительно меди) перехода цинка в раствор находится на уровне ~85%;
- осаждали 85 – 90% железа при очистке раствора.

Сквозное извлечение меди в медный концентрат соответствовало 90–95%; цинка и свинца в одноименные концентраты – на уровне ~80% каждого.

На балансовых опытах показали распределение As, Sb, Bi, Se, Te и Au, Ag при автоклавной переработке коллективного концентрата. Установили, что большая часть As, Sb, Bi, Se, Te и все Au, Ag при автоклавном выщелачивании переходят в кек, при дальнейшем флотационном разделении большая часть As, Sb, Bi, Se, Te переходят в пенный продукт (медный концентрат), а благородные металлы (Au, Ag) примерно поровну делятся между пенным и камерным продуктами.

Таким образом, по результатам укрупненных лабораторных опытов подтверждена возможность эффективной и комплексной переработки коллективных концентратов по автоклавной технологии. Полученные данные использованы при подготовке технологического регламента на проектирование полупромышленного участка.

Выполнена технико-экономическая оценка строительства цеха автоклавной переработки 50 тыс.т/год коллективного концентрата в условиях ОАО “ММСК” (г.Медногорск).

Расчет приводили в сравнении с существующим пирометаллургическим способом переработки коллективного концентрата на агрегате “Победа”. Эффективность автоклавной технологии достигается снижением условно постоянных затрат на переработку коллективного концентрата за счет сокращения массы и, соответственно, затрат на перевозку продуктов и повышением степени извлечения металлов.

Гидрометаллургическое производство будет являться своеобразным буфером между обогатительным и металлургическим переделами, позволяющими оперативно решать проблемы освоения труднообогатимых руд путем комплексной переработки коллективных концентратов любого качества.

Возможна организация обогащения с получением только коллективного концентрата, без дорогостоящих перечисток, направляемого на гидрометаллургическую доработку по предлагаемой схеме.

Строительство гидрометаллургического участка предполагается в непосредственной близости с обогатительной фабрикой. Это позволит сущест-

венно сократить расходы на дорогостоящую перевозку бедных коллективных концентратов. Капиталовложения оценены в \$47 млн. с НДС. Только за счёт доизвлечения металлов по технологии автоклавного выщелачивания концентрата приносит дополнительные 7098 тыс.\$/год, при этом расходы на переработку концентрата увеличиваются на 4682 тыс.\$. В результате применение разработанной технологии возможно получить дополнительную прибыль в размере 2416 тыс.\$/год (72,5 млн.руб/год) по сравнению с существующей технологией на ОАО “ММСК” г.Медногорск. Срок окупаемости составит – 86 месяцев.

Выводы

1. Актуальность и экономическую целесообразность совершенствования технологий по переработке медь–цинк–свинец коллективных концентратов с получением монометаллических продуктов определяют ограниченность сырьевых ресурсов, необходимость снижения затрат на производство, повышение комплексности использования сырья.

2. С целью повышения селективного извлечения тяжелых цветных металлов из коллективных концентратов представляются перспективными гидрометаллургические технологии, позволяющие сочетать головную операцию при переработке цинксодержащего сырья со стандартной схемой цинкэлектролитного производства.

3. При разработке гидрометаллургической технологии выбрано следующее направление: на стадии сернокислотного выщелачивания максимально и селективно извлечь цинк из концентрата в раствор и получить Cu–Pb кек, подвергаемый флотационному разделению с получением медного концентрата и свинецсодержащего продукта (“хвосты”).

При варианте “солевого выщелачивания” (г/дм³: 30 Fe(III); 10 H₂SO₄, Ж:Т = 4, температура 363–368 К, продолжительность 6 час) извлекали в раствор 78,8% Zn и 5% Cu. Получаемые растворы содержали (г/дм³): 1,5 Cu; 14,8 Zn; 27,3 Fe, переработка которых в схеме цинкового завода осложнена. При флотационном разделении кека не удалось достигнуть качественного разде-

ления соединений меди и свинца. Поэтому, несмотря на более доступное аппаратурное оформление этот процесс признан бесперспективным.

4. При автоклавном выщелачивании медно – цинково – свинцового концентрата в раствор извлекали 92–94,6% цинка с одновременным концентрированием до 95–98% меди в кеке и количественном окислении сульфида свинца при следующих условиях: температура 453 К; продолжительность 3 час; концентрация серной кислоты 30 г/дм³; давление кислорода 0,2–0,4 МПа; Ж:Т = 3.

5. Кеки, получаемые при высокотемпературном выщелачивании, не удается количественно разделить на медный и свинцовые продукты. Лучшие показатели разделения меди и свинца в одноименные продукты были достигнуты при флотации кеков, получаемых при низкотемпературном выщелачивании, содержащие, %: 15,6–21,8 Cu; 1,1–3,3 Zn; 9,4–11,2 Pb; 20–23,8 Fe.

6. В условиях низкотемпературного ($T \leq 378$ К) автоклавного выщелачивания, извлекали в раствор ~ 99% Zn с одновременным концентрированием до 99% Cu в кеке на стадии ГТО. Наилучшие показатели по селективности при извлечении в раствор ~ 73% цинка и остаточной концентрации в растворе ~ 0,06 г/дм³ меди достигнуты в режиме: Ж:Т = 3; τ = 5 час; давление кислорода 0,4 МПа; температура 378 К; концентрация серной кислоты 30 г/дм³ с последующим гидротермальным осаждением меди. Окисление галенита составило ~ 100%. До 40% сульфидной серы окислялось до сульфат-иона, что приводило к накоплению серной кислоты.

7. Доизмельчение исходного кека перед флотацией позволило повысить качество медного концентрата за счет уменьшения перехода в него свинца до ~23% (без измельчения извлечение свинца составило 35,4%), но при этом несколько снизилось качество свинцового концентрата за счет увеличения перехода в него меди до 5,4% (без измельчения – 3,3%). Получены пенный продукт (медный концентрат) содержащий, %: 22,5 Cu; 1,6 Zn; 3,5 Pb; 29,5 Fe; выход его 74% и камерный продукт (свинцовый концентрат), %: 36,1 Pb; 3,5 Cu; 0,9 Zn; 11,9 Fe.

8. При использовании ксантогената натрия в камерный продукт (выход 23%) переходило 74–77% свинца и 13 % меди. Замена ксантогената на другие флотореагенты (DSP–013 и метилизобутилкарбинол) позволила снизить переход меди в камерный продукт до 2–3%. Наиболее чистый медный концентрат получен при флотации кека с перечисткой камерного продукта, отношение Cu:Pb достигнуто близкое к 9 (в исходном концентрате – 1–1,7).

Полученные концентраты состава (%) медный – 22,4 Cu; 4,1 Zn; 2,5 Pb; 29,4 Fe и свинцовый – 36,1 Pb; 3,5 Cu; 0,9 Zn; 11,9 Fe удовлетворяют требованиям технических условий для соответствующих продуктов.

10. По данным электронно–зондового анализа:

- основными минералами коллективного концентрата являются: халькопирит (CuFeS_2), пирит (FeS_2), галенит (PbS), сфалерит (ZnS);

- в составе камерного продукта обнаружены частички халькопирита, а в пенном продукте – сульфат свинца;

- выявлен факт экранирования халькопирита сульфатом свинца, что ухудшает его флотируемость и приводит к попаданию соединений меди в камерный продукт;

- установлен захват частичек сульфата свинца халькопиритом, что послужило причиной попадания свинца в пенный продукт.

11. Скорость гидротермального осаждения меди на галените существенно падает после 5–8 мин ведения процесса, что связано с образованием пленки из сульфата свинца и сульфида меди на поверхности галенита. По-видимому, процесс гидротермального осаждения меди на галените с течением времени смещается в диффузионную область.

12. В слабокислых растворах ($\text{pH} = 2\text{--}4$) медь из растворов осаждается в виде сине–зеленых водонерастворимых кристаллов – антлерит.

После обработки в растворе меди частица галенита покрываются мелкими кристаллами сульфида меди, а поверх них образуются более крупные частички сульфата свинца.

13. При гидротермальном осаждении меди установлено:

- галенит осаждает медь из раствора на 40–60%, особенно при увеличении дисперсности минерала и температуре выше 433 К;
- впервые выявлено образование минерала антлерита;
- получили объяснения аномальные явления, наблюдаемые при автоклавной переработки галенитсодержащего сырья и при флотационном разделении сульфидной и свинецсодержащих фаз.

14. Полученные результаты проведенных укрупненных испытаний подтвердили данные лабораторных исследований автоклавной технологии переработки коллективного концентрата Рубцовской обогатительной фабрики. Предложена технологическая схема, которая при переработке 50 тыс.т/год концентрата обеспечит прибыль в размере – 6589 тыс.\$ (197,6 млн. руб.) Подготовлены исходные данные для проектирования промышленного участка по переработке коллективных концентратов.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Кочин В.А., Хренников А.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С.. Закономерности сульфатизации сульфида свинца в составе Cu–Pb–Zn концентрата // «Цветная металлургия. Известия ВУЗов».- 2010.- № 6.- С. 7-10.

2. Кочин В.А., Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Мальцев Г.И. Автоклавно- флотационная схема переработки CU – PB – ZN- концентратов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2; [электронный ресурс] URL: <http://www.science-education.ru/108-8940> (дата обращения: 24.04.2013).

Другие публикации:

1. Василий Кочин, Геннадий Мальцев. Автоклавная переработка полиметаллических концентратов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 141 с.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Кочин В.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Васильев Е.А. Электронно–зондовый микроанализ медно–цинко–свинцового концентрата Рубцов-

ской обогатительной фабрики и продуктов его переработки // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья (Плаксинские чтения-2011): Материалы международного совещания. Верхняя Пышма, 19-24 сентября 2011 г., Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог-Исеть» с. 58-62.

2. Кочин В.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С. Поведение свинца при автоклавной переработки коллективных Cu-Pb-Zn концентратов // Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса: Материалы международной научно - практической конференции. Верхняя Пышма, 3-4 сентября 2013 г., Екатеринбург: Издательство «Уральский рабочий» с.116-117.

Основные положения работы так же доложены на 5 конференциях организованных Уральской горной металлургической компанией.